

第2章 実験方法

2.1 スラブ光導波路分光法の測定方法

図 2-1 にスラブ光導波路分光法の装置概略図を示した。また図 2-2 にはスラブ光導波路の導波路部分の模式図を示した。光の入射、射出角は光ファイバーによって自由に角度が調節できるようになっている。光源にはキセノンランプを用いており、石英レンズを用いて光ファイバーに光源からの光を入射させている。一方、導波路内を伝播し射出側から出た光もやはり各波長ごとに分散して射出されるのでレンズで集光してから光ファイバーをとおり CCD 検出器付分光器に導入される。CCD 検出器付分光器に導かれた光は分光器によって各波長に分光され、各波長の光は CCD 検出器が光から電荷へと変換し最終的に測定データとして出力される。スラブ光導波路上には中央部分を長方形に切り抜いたテフロン製のセルを置いた。実際の測定ではテフロン製のセルが囲いの役割を果たし、この中に試料溶液を保持させている。

スラブ光導波路として 100 μm の厚さの石英ガラス(26 mm \times 50 mm、アトック)、および 50 μm の厚さのガラス薄膜(26 mm \times 50 mm、松浪ガラス工業製)を用いた。さらにスラブ光導波路は octyltrichlorosilane (OTS, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}_3\text{Si}$; MW247.67, Fulka 製)で表面処理したものと、しないものの 2 種類を使用した。溶媒にトルエン(脱水, 和光製)または純水を用い 1%、10%(v/v)の濃度で OTS 溶液を調整し、OTS 溶液を満たした容器に導波路として用いた石英ガラス、ガラス薄膜を任意の時間(10 秒~1 時間)浸漬して導波路の表面処理を行った。

スラブ光導波路の表面処理の方法を以下に示す。はじめにスラブ光導波路を 0.1 M の HCl を満たした容器に 1 時間浸けて表面の不純物を取り除くために洗浄した後、純水、エタノールで表面に残った HCl を完全に洗い流し 80℃ の乾燥器中で約 1 時間乾燥を行った。また OTS 溶液による表面処理は、洗浄・乾燥した後のスラブ光導波路を用いて行った。OTS 溶液による表面処理後、スラブ光導波路表面に残った OTS 溶液を取り除くためにエタノール、純水で交互に洗い流しその後、80℃ の乾燥器中で約 24 時間乾燥を行った。作成したスラブ光導波路は吸収スペクトルを測定する前に適宜、表面の水ぬれ特性を調べた。表面の水濡れ特性は接触角の測定によって評価した。

実際の測定は次のようにして行った。はじめにテフロン製セル内に溶媒のみを入れて透過スペクトルの測定を行いリファレンスのスペクトルとした。次に試料溶液を入れて透過スペクトルの測定を行いサンプルのスペクトルとした。図 2-3 にリファレンスとサンプルの透過スペクトルの例を示す。得られた透過スペクトルから吸収スペクトルを以下の式によって求めた。

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (2-1)$$

ここで A は吸光度、 I_0 はリファレンスの強度、 I はサンプルの強度を示している。式 2-1 にリファレンスとサンプルの各スペクトルを代入し透過光の強度比の対数から吸収スペクトルを得た。図 2-4 に吸収スペクトルの一例を示す。

吸収スペクトルの測定条件は第 3 章に適宜記述する。

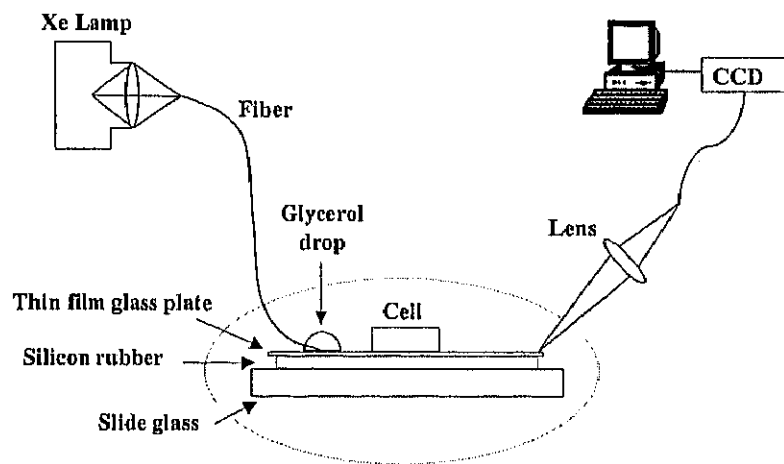


図 2-1 スラブ光導波路の測定系の模式図

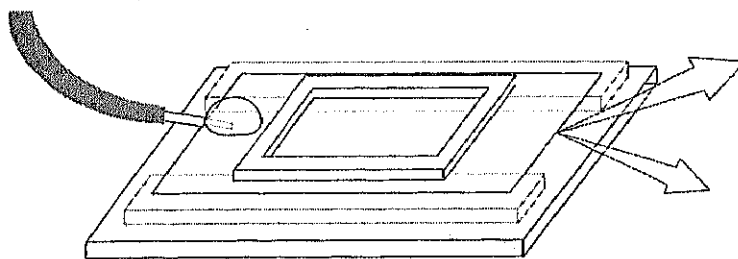


図 2-2 スラブ光導波路の導波路部分の模式図

(図 2-1 の丸で囲んだ部分を拡大したもの)

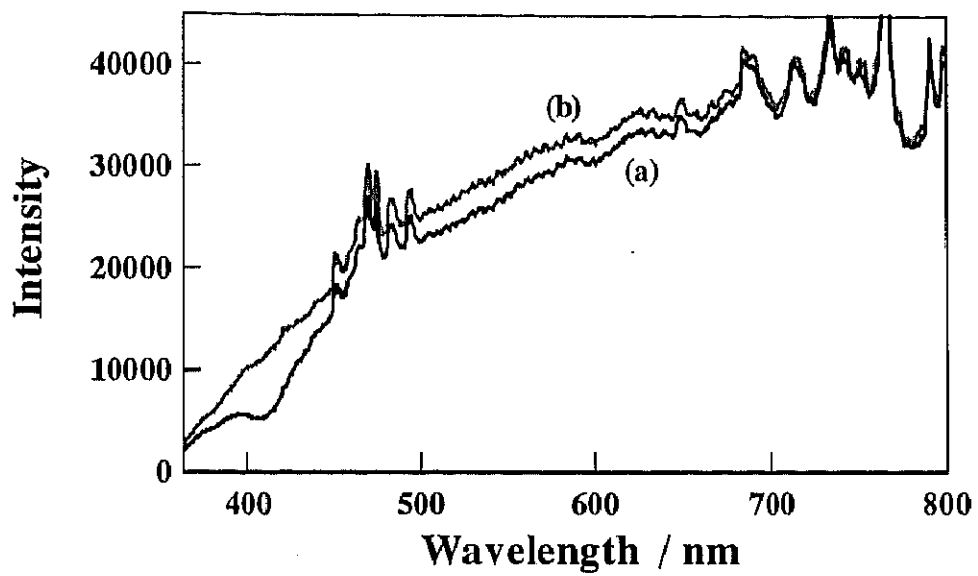


図 2-3 スラブ光導波路分光法による透過スペクトルの測定例
(a) : サンプルの透過スペクトル
(b) : リファレンスの透過スペクトル

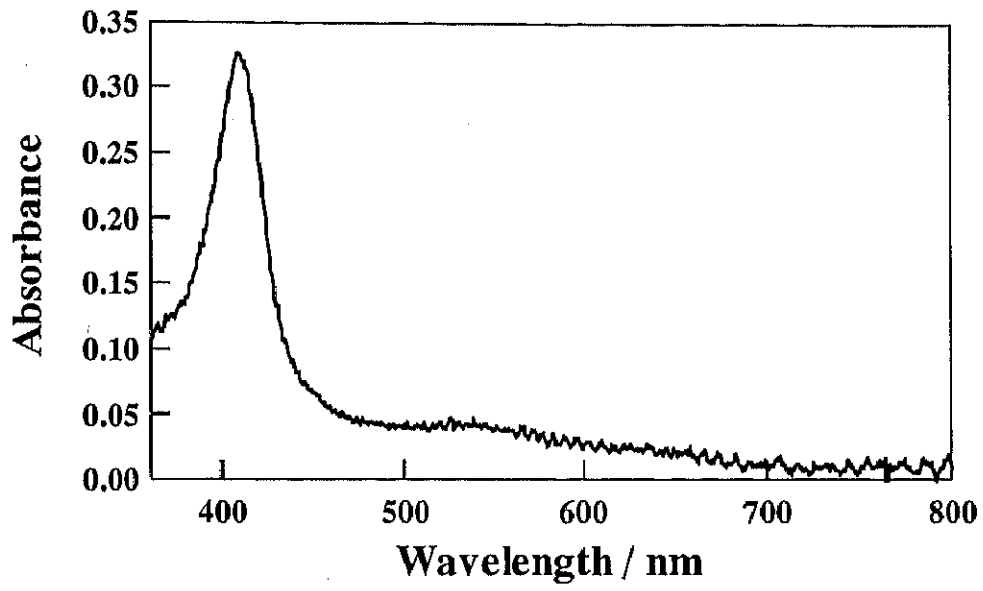


図 2-4 スラブ光導波路分光法による吸収スペクトルの測定例

2.2 時間分解測定

化学反応などにおける動的過程において一時的に生成する中間体や励起分子などの短寿命の吸収、発光スペクトルを瞬時的に測定し時間的経過を追跡するような測定方法を時間分解測定という。

本研究では、吸収スペクトルの時間分解測定を PMA-11(浜松ホトニクス製)を用いて行った。時間分解測定は、スラブ光導波路から射出された光を 50 ms 間隔で 250 回続けて CCD により検出し記録することで吸収スペクトルの測定を行った。また時間分解測定により得られた結果は、Langmuir 型の吸着等温式を用いて検討を行った。

2.3 スラブ光導波路の高感度化

2.3.1 光の導入方法の改良

スラブ光導波路に光を導入するためにはいくつかの方法が考えられる。図 2-5 にはスラブ光導波路への光の導入方法の模式図をいくつか示す。以下にそれぞれの特徴についてまとめる。

①：カップリングプリズムを用いる導入法

光ファイバーに導かれた光が入射するところとスラブ光導波路内を伝播して射出するところのスラブ光導波路表面に対になるプリズムを設置する。光ファイバーにより導かれた光はプリズムに入射することで適当な角度に屈折しスラブ光導波路内に伝播する。またスラブ光導波路より射出された光はプリズムによって特定の光が射出される。

②：スラブ光導波路の端面を研磨する方法

スラブ光導波路の両端を適当な角度(30° ~ 60°)に研磨し、光が入射する方の端面に直接光ファイバーを接触させてスラブ光導波路内に光を伝播させる。スラブ光導波路からの光の射出についても、射出側の端面を研磨して直接光を取り出す。

③：グリセロールによる光の導入⁵⁰⁾

この方法では、光ファイバーを直接スラブ光導波路表面に接触させることで光をスラブ光導波路内に伝播させている。光ファイバーとスラブ光導波路が接触する点にグリセロールを一適たらしめて光を屈折させている。この接触点にた

らす液体は水でも役割を果たすことができるが、大気中における液体の蒸発により導入される光の屈折に影響を及ぼすために大気中でも蒸発しにくいグリセロールを使用している。

③のグリセロールによる光の導入方法は、光ファイバーを直接スラブ光導波路表面に接触させることから簡単にスラブ光導波路内に光を伝播させることができるという利点を持つ。スラブ光導波路内を伝播した光はスラブ光導波路の端面から光が射出されるので、レンズの位置だけを微調整すれば光を光ファイバーに導入することができるので測定系の調整が非常に容易である。

さらに射出側の端面から出た光は、端面に水平な面を対象に上下に射出されるのでスラブ光導波路の測定系に新しい機能を付加することが可能となった。さらにこの方法では、カップリングプリズムを必要とせずスラブ光導波路の端面の研磨も必要ないことから測定系の価格を安価にすることもできる。

一方プリズムを用いて光を導入する場合、まずプリズムに入射させる光をレンズで集光させなければならない。さらに光の射出側にもプリズムを設置しており、スラブ光導波路内を伝播した光が射出側のプリズムでも適当な角度で出て行かなければならないので調整が大変困難である。

またスラブ光導波路の端面をカットして光を導入する方法ではスラブ光導波路自体が大変薄い(30~100 μm)板であるため研磨が困難であり、スラブ光導波路の端面の研磨はスラブ光導波路自体の価格を上昇させることにもなってしまう。光を導入する際もスラブ光導波路の端面に光ファイバーを接触させなければならないために調整が困難である。

光の導入方法は、主に 3.1 章では①のプリズムによる導入方法により光の導入

を行い、3.2章では③のグリセロールを用いた光の導入法を用いて測定を行った。

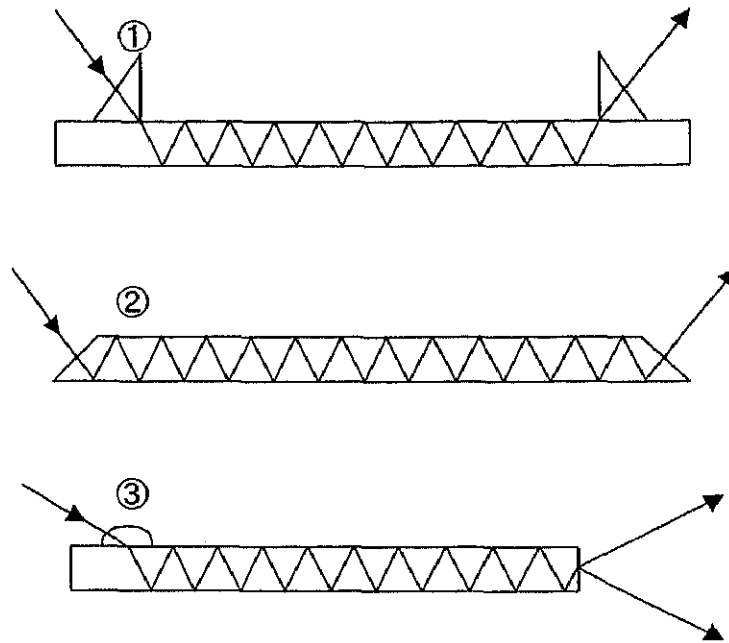


図 2-5 スラブ光導波路への光の導入方法

- ①：プリズムカップリングによる光の導入方法
- ②：スラブ光導波路の端面を研磨して光を導入する方法
- ③：グリセロールによる光の導入方法

2.3.2 スラブ光導波路の導波路層の材質

導波路層に用いる材質は、スラブ光導波路を構成する上で重要な要素である。本研究では導波路の材質に 100 μm の厚さの石英ガラス(26 mm \times 50 mm、アトック)、および 50 μm の厚さのガラス薄膜(26 mm \times 50 mm、松浪ガラス工業製)を用いた。

図 2-6 に石英ガラスとガラス薄膜を用いたときの吸収スペクトルの例を示す。図中の吸収スペクトルは 50 μM ヘモグロビン溶液を親水性表面に吸着させて 250 秒経過したときのものである。図中(a)と(b)は石英ガラスを導波路層として用いているが(a)はプリズムカップリング、(b)はグリセロールによる導入法で光を導入している。

2.3.1 章で述べた光の導入法によって吸収スペクトルの感度に違いがでているのが分かる。プリズムカップリングでは、プリズムやカップリングオイルの必要から、導波路表面に直接接触させるグリセロールの方法よりも光が減衰しやすいために感度の違いが現れていると考えられる。

(b)と(c)はともにグリセロールによる光の導入方法であるが、導波路層の材質が石英ガラスとガラス薄膜のときの吸収スペクトルを示している。石英ガラスとガラス薄膜の厚さが違うので単純に比較することはできないが、本研究で用いたガラス薄膜の方が石英ガラスの 2 分の 1 の厚さであるにもかかわらず吸光度は 2 倍以上の値を示しているため、ガラス薄膜の方がより高感度な測定を行えることが示された。

しかし吸収スペクトルの形状をよく観察すると、石英ガラスを用いたときは

左右対称なスペクトルの形状が得られるがガラス薄膜を用いたときは低波長側にスペクトルが裾を引かれているような形状を示した。物質の光の吸収は特定の波長で起ると考えられるので、吸収スペクトルは対称性のよい形状になると考えられる。しかしガラス薄膜を用いたときは低波長側で裾を引くようなピーク形状のため、表面と表面に吸着した物質の間で何らかの相互作用が起きていることも考えられる。

吸収スペクトルの経時変化を見ると、ピーク位置に相当する部分の吸光度のみが増加しており低波長側の裾を引いている部分で特に目立った吸収スペクトルの変化は起きていないことから本研究では大きな影響はないと判断した。しかし400 nmよりも低波長側に吸収ピークが現れる物質を測定するのにガラス薄膜を導波路として用いるときは注意が必要であると考えられる。

3.1章では導波路層として100 μm の厚さの石英ガラス(26 mm \times 50 mm、アトック)を、3.2章では50 μm の厚さのガラス薄膜(26 mm \times 50 mm、松浪ガラス工業製)を用いて測定を行った。

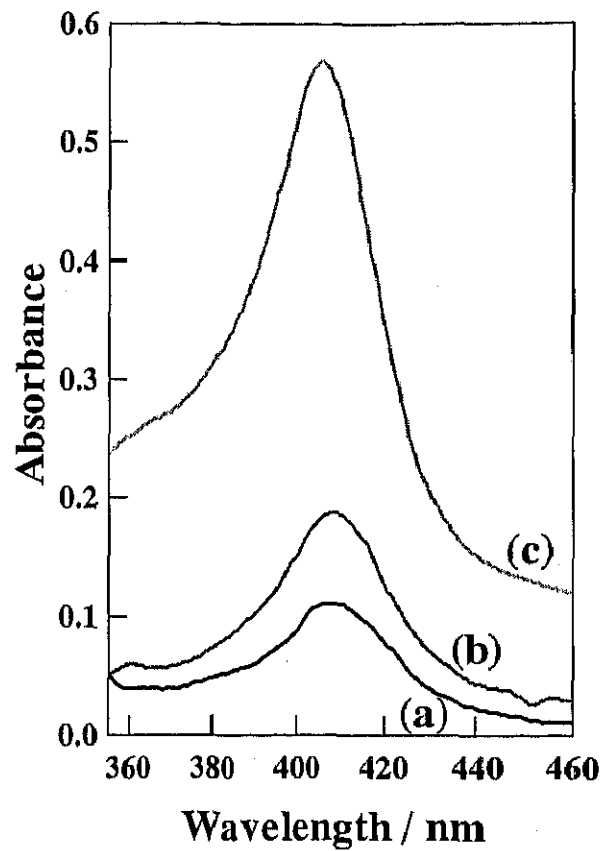


図 2-6 光の導入方法、導波路層の材質を変えたときの吸収スペクトルの例
 50 μM ヘモグロビン溶液を用い測定開始から 250 秒経過したときの
 吸収スペクトル
 (a) : 100 μm 厚の石英ガラス、カップリングプリズムによる光の導入
 方法
 (b) : 100 μm 厚の石英ガラス、グリセロールによる光の導入方法
 (c) : 50 μm 厚のガラス薄膜、グリセロールによる光の導入方法